SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 176
N° DE SÉRIE 104

# THESE

*présentée devant*

L'UNIVERSITE DE RENNES

*U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière*

*pour obtenir*

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

*par*

André DARCHEN

## Rôle des phénylhydroxylamines instables dans la réduction électrochimique des nitrobenzènes substitués.

Soutenue le 9 juillet 1973 devant la Commission d'Examen

M. D. PELTIER — Président

M. J. BONASTRE
M. J. M. SAVÉANT
M. R. CARRIÉ
M. M. LE GUYADER
— Examinateurs

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 176
N° DE SÉRIE 104

# THESE

*présentée devant*

L'UNIVERSITE DE RENNES

*U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière*

*pour obtenir*

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

*par*

André DARCHEN

---

Rôle des phénylhydroxylamines instables dans la réduction électrochimique des nitrobenzènes substitués.

---

Soutenue le 9 juillet 1973 devant la Commission d'Examen

M. D. PELTIER — Président

M. J. BONASTRE
M. J. M. SAVÉANT
M. R. CARRIÉ
M. M. LE GUYADER
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

## UNIVERSITE DE RENNES

.....

## U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

.....

### Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

### Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

### Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

### Mathématiques

| Professeurs | | Maîtres de Conférences & Chargés de Cours | |
|---|---|---|---|
| Melle | CHARPENTIER M. | M. | LEGOUPIL J. |
| M. | GUERINDON J. | M. | HOUDEBINE J. |
| M. | METIVIER M. | M. | EUVRARD D. |
| M. | GIORGIUTTI I. | M. | NEDELEC J. C. |
| M. | BRUNEL A. | M. | VERJUS J. P. |
| M. | TOUGERON J. C. | M. | TRILLING L. |
| M. | MIGNOT A. | M. | FERRAND D. |
| | | M. | GUIVARC'H Y. |
| | | M. | KEANE M. (M. C. associé) |
| | | M. | GILDELAMADRID (Prof. associé) |

### Physique

| | | | |
|---|---|---|---|
| M. | VACHER M. | M. | GUIDINI |
| M. | VIGNERON L. | M. | HAEUSLER C. |
| M. | LE BOT J. | M. | ARQUES P. Y. |
| Mme | ROBIN née SALOMOND | M. | DECAMPS E. |
| M. | ROBIN S. | M. | NUSIMOVICI M. A. |
| M. | LE MONTAGNER S. | | |
| M. | MEVEL J. Y. | | |
| M. | MEINNEL J. | | |
| M. | REGENSTREIF E. | | |
| M. | BRUN P. | | |
| M. | LE ROUX E. | | |
| M. | DUBOST | | |

## Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.
M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

## Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)
M. LEFEUVRE J.C.

## Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.
Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

## Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.
M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

**Le Secrétaire Général de l'Université**

M. BOURDIGUEL R.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur D. PELTIER

Hommage de ma profonde gratitude.

A ma femme

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection.

# ROLE DES PHENYLHYDROXYLAMINES INSTABLES

# DANS LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

# DES NITROBENZENES SUBSTITUES

---

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS

INTRODUCTION page 1

PREMIERE PARTIE

I - ETUDES POLAROGRAPHIQUES : p. 5

I.1 - Position de la première vague ; p. 5

I.2 - Position de la deuxième vague ; p. 6

I.3 - Superposition des deux vagues ; p. 7

I.4 - Hauteur de la première vague ; p. 8

I.5 - Remarques complémentaires. p. 8

II - ETUDES EN VOLTAMMETRIE CYCLIQUE : p.10

II.1 - Mise en évidence des stades de réduction ; p.10

II.2 - Observation des intermédiaires ; p.12

II.3 - Autres systèmes. p.14

III - ELECTROLYSES A POTENTIEL CONTROLE : p.15

III.1 - Mesures coulométriques et produits finals ; p.15

III.2 - Polarographique et ampérométrie annexes. p.17

DEUXIEME PARTIE

IV.1 - Site de protonation des hydroxylamines. p.21

IV.2 - Cinétique de la disparition des hydroxylamines. p.21

IV.3 - Structure du produit primaire d'évolution de l'hydroxylamine. p.22

IV.4 - Réactions d'oxydo-réduction. p.24

IV.5 - Transpositions diverses. p.26

IV.6 - Réactions de condensation. p.28

IV.7 - Formation des benzimidazoles. p.29

CONCLUSION p.31

BIBLIOGRAPHIE p.32

# AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique de l'U.E.R. "Structures et Propriétés de la Matière" de l'Université de Rennes ; le mémoire reprend les résultats essentiels d'études, déjà publiées ou en cours de publication, signalées par un astérisque dans la bibliographie. Ces recherches, rendues possibles grâce à l'expérience acquise par le Laboratoire, qui s'intéresse depuis longtemps à la réduction électrochimique des dérivés nitrés, ont été effectuées sous la direction de Monsieur D. PELTIER, Professeur à l'Université de Rennes. Qu'il me soit permis ici d'exprimer à mon Maître l'hommage de ma profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a toujours fait preuve à mon égard et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

Monsieur J. BONASTRE, Professeur à l'Université de Pau,

Monsieur J.M. SAVEANT, Professeur à l'Université de Paris VII, m'ont fait le grand honneur de se déplacer, malgré leurs occupations, pour juger ce travail. Je les prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur R. CARRIE, Professeur à l'Université de Rennes, pour sa participation au Jury et pour son enseignement que j'ai apprécié au cours de ma scolarité.

Je remercie aussi Monsieur M. LE GUYADER, Professeur à l'I.U.T. de Rennes, qui a eu la charge de m'initier à la recherche, d'avoir bien voulu également participer au Jury.

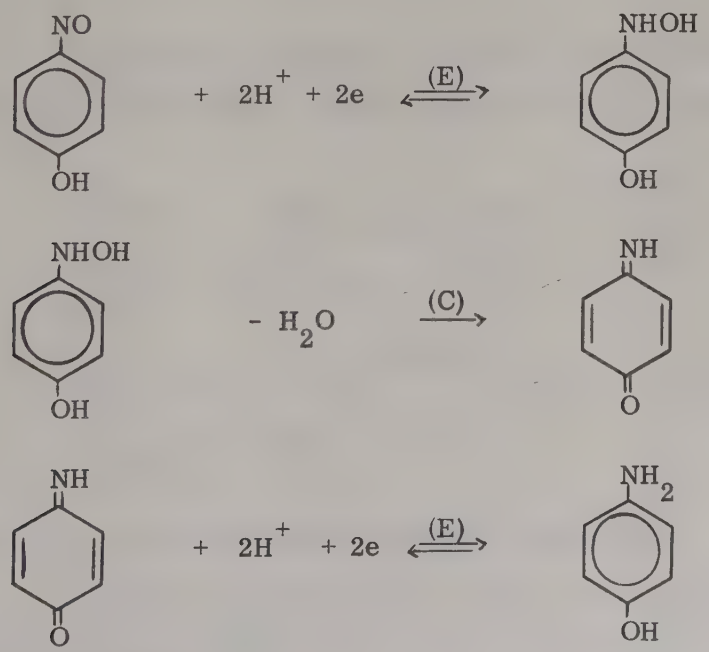
Je ne voudrais pas oublier ceux qui m'ont entouré au cours de ces recherches et qui n'ont pas hésité à me rendre service, tous les membres du Laboratoire, C. DANIEL et P. BOUDEVILLE dont la collaboration fut efficace et particulièrement C. MOINET dont l'amitié fut précieuse.

# INTRODUCTION

La réduction électrochimique, sur mercure et en milieu acide, d'un mononitrobenzène substitué, s'effectue généralement en deux stades successifs, à 4 puis 6F par mole, conduisant respectivement à la phénylhydroxylamine puis à l'aniline correspondante[1].

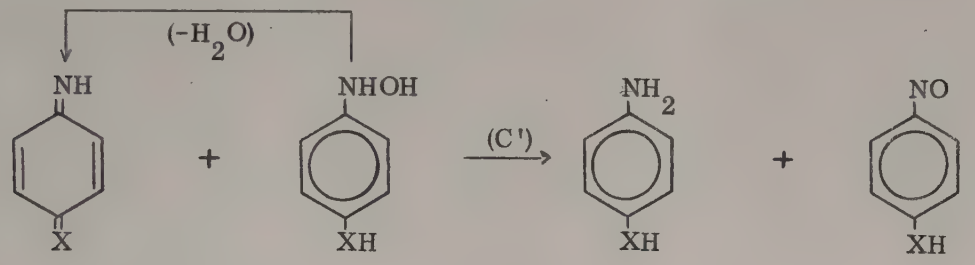
Cependant, lorsque le substituant est fortement électrodonneur (groupements oxygénés ou azotés en para ou ortho), la réduction s'effectue globalement à 6F par mole[2], sans qu'il soit possible d'isoler l'hydroxylamine intermédiaire. Le même phénomène est constaté en série naphtalénique[3]. De même encore, les stades à 8 ou 10F passent le plus souvent inaperçus lors de la réduction des dinitrobenzènes[4].

Ces résultats étaient jusqu'à présent interprétés par un mécanisme ECE, dont l'illustration la plus simple est le cas du p-nitrosophénol, souvent étudié[5][6][7][8][9] :



La quinonimine formée durant l'étape chimique est plus aisément réductible que le nitroso de départ, de telle sorte que le bilan global est ici de 4F par mole.

D'une manière tout à fait générale, *les phénylhydroxylamines en solution sont déstabilisées par l'effet donneur d'un substituant, surtout en milieu acide*. Mais nous avons établi que le mécanisme précédent n'explique pas tous les résultats expérimentaux. Admettant, pour la commodité de l'expression (cf. deuxième partie), que *la déshydratation de l'hydroxylamine constitue l'étape chimique initiale* de sa décomposition, nous avons montré, dans plusieurs publications[10]à[17*], que *cette première étape est très souvent suivie d'une réaction d'oxydo-réduction en phase homogène*. Celle-ci donne naissance à un composé nitroso, transitoire car réductible dans les conditions expérimentales de formation de l'hydroxylamine.




En outre, selon le milieu et la nature du substituant, il peut se produire des réactions parallèles dont nous tenterons de préciser les mécanismes.

Les substituants choisis *en para ou ortho* du groupe -NHOH sont, très sensiblement dans l'ordre croissant de leur pouvoir donneur :

- SR (R = H, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$) [10][11*] ;
- OR (R = H[13*] ; R ≠ H[14*]) ;
- NRR' (R = R' = H[15*][16*]) ; (R = H, R' ≠ H ; R et R' ≠ H[17*]) ;
- NHOH[15*] [16*] ;

auxquels nous avons joint quelques composés disubstitués.

Les hydroxylamines étudiées sont le plus souvent issues des nitrobenzènes correspondants ; parfois des nitrosobenzènes ; exceptionnellement

d'autres composés, dont la réduction passe par le stade hydroxylamine (cas des benzoquinonedioximes).

Plutôt que de reprendre cas par cas la description des résultats expérimentaux, il nous a paru préférable de les regrouper en une étude de caractère général. Nous consacrerons la première partie de notre exposé aux mesures électrochimiques. Dans la seconde partie, nous déduirons de l'instabilité des hydroxylamines et des diverses réactions subséquentes, tant chimiques qu'électrochimiques, les mécanismes de formation des produits obtenus lorsque l'électrolyse est terminée.

Les méthodes utilisées, les conditions expérimentales et les caractéristiques essentielles des divers produits en question sont précisées dans les mémoires cités. Nous n'avons pas jugé utile de les reproduire ici.

# PREMIERE PARTIE

# MESURES ELECTROCHIMIQUES

# CHAPITRE I

## ETUDES POLAROGRAPHIQUES

La courbe polarographique relative à un nitrobenzène donné dans des conditions déterminées n'est pas transposable directement à la cellule d'électrolyse[18] ; elle permet pourtant, en général, d'obtenir une idée rapide de son comportement probable en macroélectrolyse.

La première vague des nitrobenzènes a été très étudiée, tant en fonction du milieu que de la nature et de la position des substituants. Par contre, les travaux concernant la deuxième vague ne constituent jusqu'ici que des études fractionnaires, sans lien évident entre elles car elles sont effectuées dans des conditions expérimentales différentes. Nous avons ainsi été conduit à établir en priorité les règles qui régissent la variation de la morphologie des polarogrammes[12*].

### I.1 - Position de la première vague.

En milieux aqueux, les polarogrammes des mononitrobenzènes présentent généralement une première vague, dont la hauteur correspond à 4F par mole et qui se déplace vers les potentiels négatifs d'environ 60 mV par unité de pH[19][20].

Dans le domaine usuel de pH et pour des conditions données, la réduction du groupement nitré est d'autant plus difficile que le substituant est plus donneur. La position de la vague, caractérisée par le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, est sensiblement décrite, pour les séries méta et para, par une relation du type relation de Hammett[21] : $E^{X}_{1/2} = E^{H}_{1/2} + \rho\sigma$ (avec $\rho > 0$).

Bien que très souvent relatifs à des vagues de hauteurs supérieures à 4F, les potentiels $E_{1/2}$ des nitrobenzènes substitués par des groupements donneurs suivent approximativement cette relation. On note alors que les $E_{1/2}$ des composés ortho-substitués sont toujours moins négatifs que ceux

de leurs isomères para ; si la chélation peut être invoquée dans le cas de l'o-nitrophénol[22], il semble que l'on doive faire appel, pour les autres substituants, à l'inhibition de résonance.

En milieu nettement basique, le $E_{1/2}$ de la première vague n'est plus fonction du pH[23]. En présence d'éthanol principalement, il apparaît souvent une vague monoélectronique supplémentaire ; dans ces conditions, durant l'électrolyse, le radical anion obtenu se dismute et conduit aux produits finals par des réactions complexes d'oxydo-réduction[24][25]. Nous laisserons de côté, sauf exception, ces conditions expérimentales.

Enfin, la position de la vague à 4F est affectée par la proportion d'éthanol présent dans le milieu[26] : par rapport aux milieux aqueux purs (c'est-à-dire exempts d'agents tensioactifs), les déplacements des $E_{1/2}$ vers les potentiels négatifs sont de l'ordre de *quelques dizaines de mV*.

## I.2 - Position de la deuxième vague.

La deuxième vague des nitrobenzènes, *définie comme correspondant à la réduction directe de l'hydroxylamine en amine*, n'est observée qu'en milieu acide. Lorsque le pH augmente, cette deuxième vague se déplace plus rapidement que la première vers les potentiels négatifs, tandis que sa hauteur diminue pour s'annuler aux environs de la neutralité. On en déduit que la protonation de l'hydroxylamine précède sa réduction. Dans ces conditions (cf. plus loin), l'obtention d'une vague à 6F en milieu basique doit correspondre à un mécanisme différent.

*En milieu aqueux pur*, pour un substituant X donné, le $E_{1/2}$ de la deuxième vague est représenté de deux façons en fonction du pH :

— aux pH inférieurs au $pK_a$ de l'ion ($-\overset{+}{N}H_2OH$), $E^X_{1/2}$ est sensiblement constant ($E^{\circ X}_{1/2}$) ;

— aux pH *acides* supérieurs à ce $pK_a$, le $E_{1/2}$ diminue rapidement, conformément à la loi théorique relative à une réduction irréversible, précédée d'une protonation[27] :

$$E^X_{1/2} = E^{\circ X}_{1/2} + \frac{2,3\,RT}{\alpha n_\alpha F}\,(pK^X_a - pH)$$

Le point de rencontre de ces deux asymptotes détermine la valeur de $pK^X_a$, pour laquelle nous avons proposé la relation approchée :

$$pK_a^X = 2,0_{(3)} - 2,9_{(5)}\sigma^-$$

Compte tenu des très faibles variations de $E_{1/2}^{\circ X}$ en fonction du substituant, *la deuxième vague est donc plus facilement observée, avant la décharge de l'hydrogène, lorsque le substituant est plus donneur.*

Enfin, l'addition d'éthanol ou de substances tensioactives au milieu déplace la deuxième vague de *quelques centaines de mV* vers les potentiels négatifs. Pour séparer les stades de réduction à 4 et 6F par mole, dans des conditions données de pH, nous avons intérêt à travailler en présence d'éthanol.

## I.3 - Superposition des deux vagues.

Les déplacements comparés de la première et de la deuxième vague en fonction du pH (fig. 8, extraite de 12*), permettent de conclure que *les deux stades de réduction d'un nitrobenzène peuvent être superposés pour les substituants donneurs*, dans un domaine plus ou moins étendu autour du $pK_a$ de l'hydroxylamine (principalement en milieu aqueux pur). Ce phénomène est mis en évidence de façon simple si l'on peut accéder au nitrosobenzène correspondant. Ce dernier se réduit toujours beaucoup plus aisément que son homologue nitré ; par suite, les vagues à 2 et 4F par mole sont beaucoup mieux séparées. Une autre possibilité (cf. I.2) consiste à ajouter au milieu de l'éthanol, ou toute autre substance tensio-active.

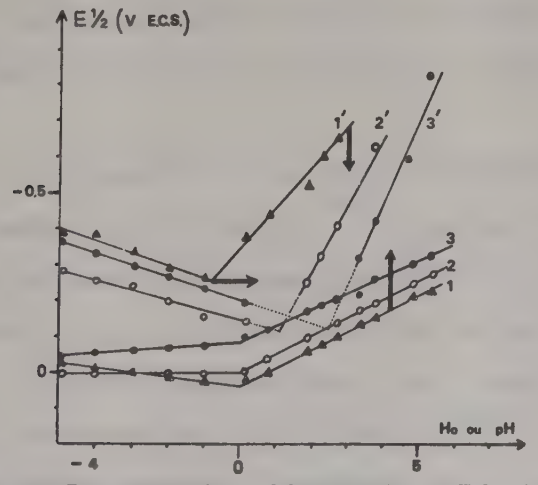



Fig. 8. — Recouvrement éventuel des vagues à 4 et 6 F des nitrobenzènes substitués (C = $10^{-4}$ M.$l^{-1}$), en fonction du pH et de l'effet des substituants. Tampons Britton-Robinson ou $H_2SO_4$.
▲ *p*-$NO_2C_6H_4CN$; ○ *m*-$NO_2C_6H_4Cl$; ● *p*-$NO_2C_6H_4CH_3$.
1, 2, 3 : 1re vague; 1', 2', 3' : 2e vague.
Les substituants donneurs provoquent les déplacements des vagues dans le sens indiqué par les flèches verticales, du $pK_a$ dans le sens indiqué par la flèche horizontale.

I.4 - Hauteur de la première vague.

Cependant, les nitrobenzènes substitués en para par un groupement -NRR' (R et R' = ou ≠ H) présentent tous, en milieu acide, une vague unique à 6F par mole. L'addition d'éthanol n'apporte aucune séparation. D'ailleurs, la réduction des dérivés nitrosos correspondants montre une seule vague, à 4F par mole.

Ces exemples limites illustrent les mécanismes ECE dont nous avons parlé dans l'introduction : quel que soit le mécanisme choisi, si l'hydroxylamine évolue rapidement, les composés imine et nitroso sont réductibles sur la goutte-même. *La hauteur de la première vague d'un nitro (ou nitroso)benzène est fonction de la vitesse de décomposition de l'hydroxylamine*, eu égard à la durée de la goutte.

A conditions identiques, le classement des hydroxylamines par instabilité croissante, mesurée par la hauteur de la première vague, est le même que celui établi à partir des $E_{1/2}$ de cette vague. Mais la rapidité d'évolution des hydroxylamines est également fonction d'autres facteurs : la diminution de pH ou l'augmentation de la température déstabilisent ces composés ; l'addition d'éthanol les stabilise quelque peu.

Dans deux cas enfin (substituants -OH[9] et -NHOH), nous avons noté une catalyse basique de la décomposition des hydroxylamines.

I.5 - Remarques complémentaires.

a - La figure I (page suivante) représente les différents aspects des polarogrammes obtenus suivant la nature du milieu et le substituant considéré.

b - Les vagues à 6F par mole, présentées par la p-nitraniline[28] ou par le diméthoxy-2, 4 nitrobenzène[14*] *en milieux basiques*, résultent en apparence de la réduction directe des hydroxylamines correspondantes. Nous n'avons pas trouvé d'explication pleinement satisfaisante à ce phénomène.

c - Les polarogrammes des p- et o-nitrothiophénols présentent, en milieu acide, un aspect tout à fait inhabituel[10] : le front de la première vague est pratiquement vertical. L'interprétation de cette particularité a fait l'objet d'une publication séparée[29*].

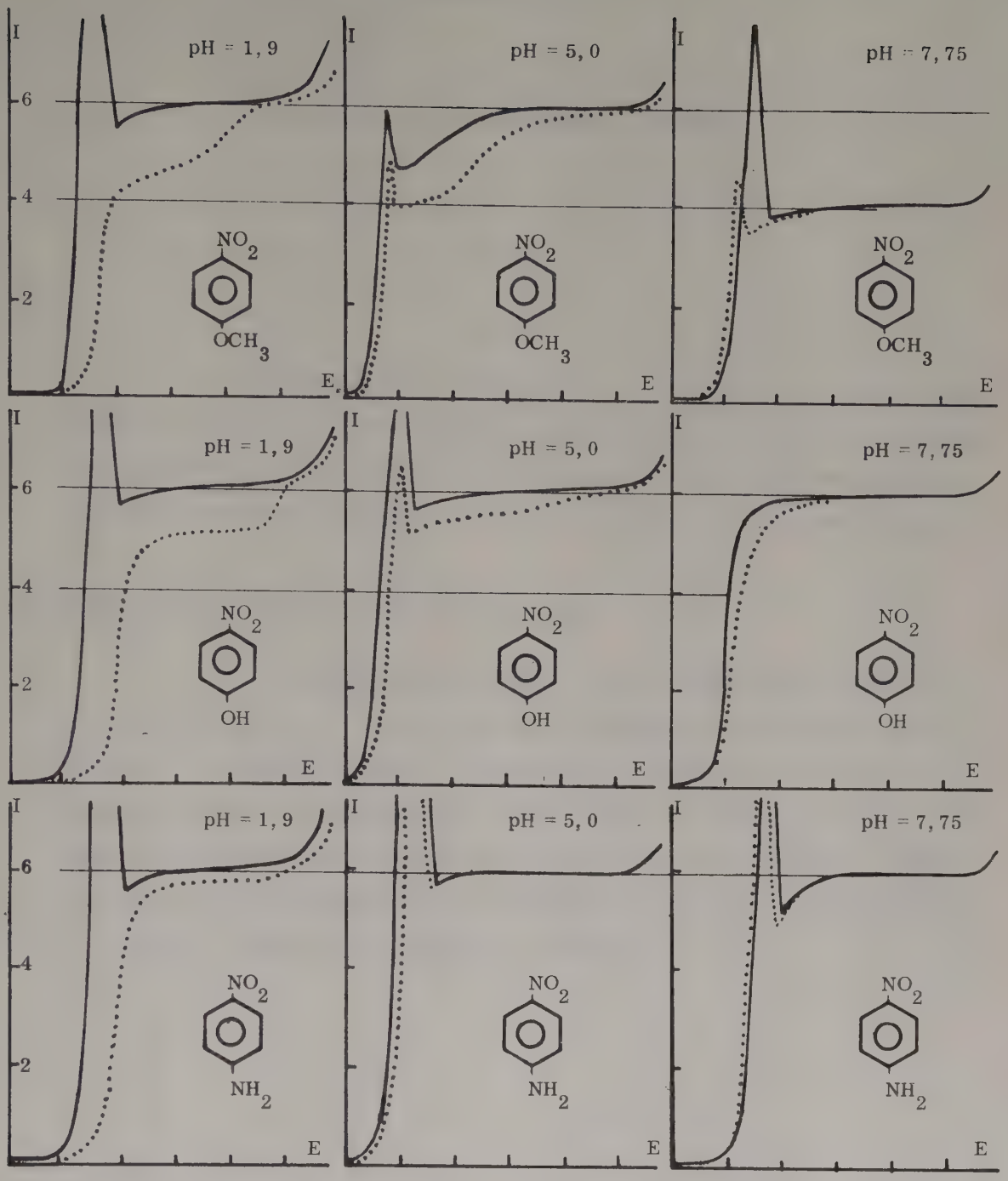



Figure I - Polarogrammes du p-nitranisole, du p-nitrophénol et de la p-nitraniline. C = $2.10^{-4}$ mole.$l^{-1}$ ; température = 25° C ; $\tau$ = 6, 8 s (en circuit ouvert). Milieux tampons de Britton-Robinson (—) ou de Prideaux-Ward (---) de pH 1, 9; 5, 0 et 7, 75 ; pour ces milieux le potentiel de départ est respectivement de 0, -0, 3 et -0, 4 V ECS ; chaque division représente 0, 2 V. Le pH du milieu et le dérivé nitré sont précisés sur chaque polarogramme. Les intensités sont exprimées en F par mole. N. B. Les tampons acides de Prideaux-Ward contiennent de l'acide phénylacétique, dont les propriétés tensioactives sont comparables à celles de l'éthanol.

# CHAPITRE II

## ETUDES EN VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

---

Par rapport à la polarographie, la voltammétrie cyclique présente l'avantage, grâce à un balayage très rapide des potentiels, d'utiliser un temps d'électrolyse très court. Elle constitue donc une technique de choix pour la mise en évidence de composés plus ou moins transitoires.

### II.1 - Mise en évidence des stades de réduction.

a - Phénylhydroxylamines - Que la vague caractéristique de l'hydroxylamine soit ou non visible en polarographie, *sous réserve que le domaine de potentiels balayé ne permette pas sa réduction totale*, le passage par le stade hydroxylamine peut être prouvé dans presque tous les cas, au besoin en utilisant une vitesse de balayage de 1000 $V.s^{-1}$. Dans un milieu convenablement choisi, de préférence pas trop acide, *le système réversible* -NHOH/-NO est aisément détecté (fig. II).

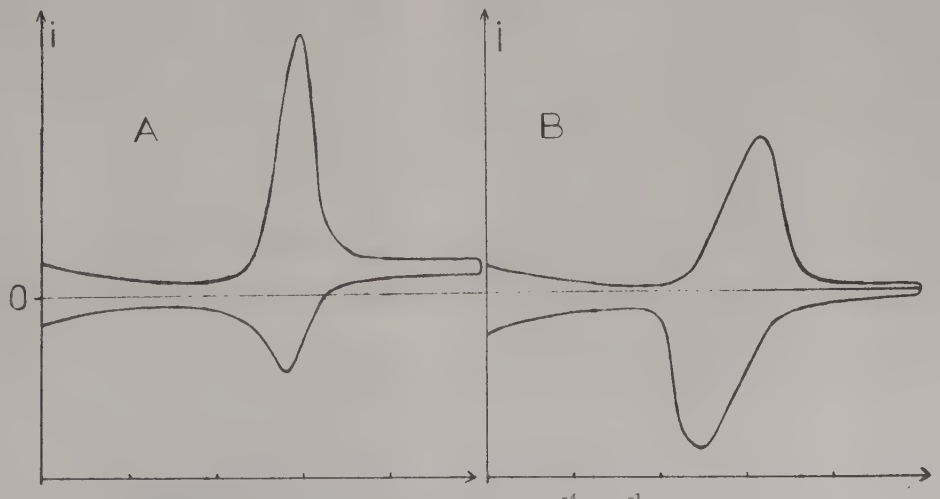



Figure II - Voltammétrie cyclique de la p-nitrosodiphénylamine. C = $2.10^{-4}$ $mole.l^{-1}$ ; milieu : ($NH_3$, $H_2O$ M + $(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M) + éthanol (4/1). Balayage cyclique des potentiels de - 0,1 à - 0,6 V ECS ; échelle : 0,1 V par division.

A : Vitesse de balayage 1 $V.s^{-1}$. L'hydroxylamine formée au balayage aller se décompose partiellement avant d'être oxydée au retour ; les courants des pics anodique et cathodique ne sont pas égaux.

B : Vitesse de balayage 100 $V.s^{-1}$ (utilisation du marteau ; $\tau$ = 0,1s). L'hydroxylamine formée au balayage aller n'a pas le temps d'évoluer : les courants des pics anodique et cathodique ont maintenant la même intensité.

Dans deux cas seulement, l'hydroxylamine initialement formée s'est révélée trop instable :

- disubstitution en 2-4 par le groupement $-N(CH_3)_2$, quel que soit le milieu ;

- dihydroxylamines, en milieu très basique ; la réduction des dioximes conduit irréversiblement aux hydroxylamino-anilines (fig. 3, page 13, extraite de 16*).

La plus ou moins grande facilité avec laquelle les hydroxylamines sont ainsi caractérisées permet un classement semi-quantitatif de leur stabilité, plus précis et surtout plus étendu que celui obtenu par polarographie car la réduction directe en amine était limitée aux milieux acides. D'après une étude récente effectuée au Laboratoire[26], l'oxydation des hydroxylamines en nitrosos est favorisée par une élévation du pH, mais aussi par un groupement donneur, ce qui permet d'observer certaines d'entre elles (substituants $-NR_2$) jusqu'en milieu $H_2SO_4$ N + éthanol (1/1).

b - Anilines - De la même façon les anilines, très souvent inoxydables sur Hg, peuvent néanmoins être observées si le substituant est suffisamment donneur et le milieu pas trop acide. Elles s'oxydent alors *réversiblement en quinonimines* (ou des formes équivalentes).

En milieux non acides, l'amine ne provient évidemment pas de la réduction directe de l'hydroxylamine. Sa présence en solution est donc une conséquence de l'évolution de cette dernière ; d'ailleurs, la diminution du temps d'électrolyse fait alors disparaître la vague d'oxydation de l'amine[10] (fig. III).

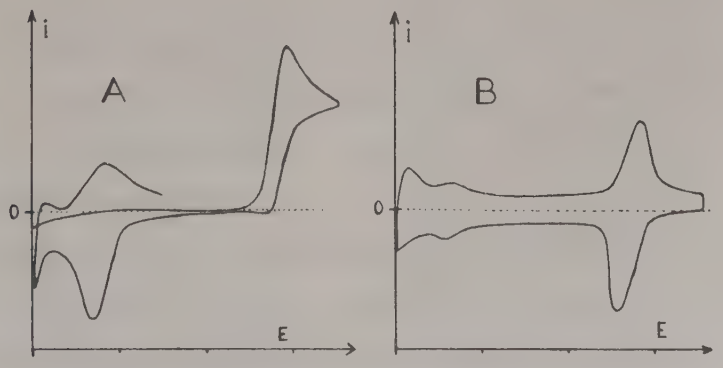



Figure III - Voltammétrie cyclique de la p-nitrosodiphénylamine. C = $2.10^{-4}$ mole.$l^{-1}$ ; milieu : NaOH 0,4 N + éthanol (4/1). Balayage cyclique des potentiels de - 0,1 à - 0,8 V ECS ; échelle : 0,2 V par division.

A : Vitesse de balayage 0,1 V.$s^{-1}$. Le nitroso est réduit irréversiblement en amine oxydable.

B : Vitesse 100 V.$s^{-1}$ (utilisation du marteau ; $\tau$ = 0,1 s). La réduction réversible du nitroso en hydroxylamine apparaît en même temps que la vague d'oxydation de l'amine s'atténue.

II.2 - Observation des intermédiaires.

En raison des différents modes possibles de formation des intermédiaires, nous soulignons que la mise en évidence de ces composés en solution n'est caractéristique que si l'on évite de les engendrer par oxydation électrochimique de l'amine ou de l'hydroxylamine.

a - Quinonimines - Dans les deux hypothèses de l'introduction, la déshydratation d'une phénylhydroxylamine conduit d'abord à une quinonimine. Cette forme ne peut être en général caractérisée par sa réduction réversible en aniline correspondante car celle-ci est toujours présente. Nous avons cependant montré son intervention très probable dans le cas du substituant p-$NH_2$, en milieu basique (fig. 1, page 13, extraite de 16*). A des potentiels plus élevés que ceux qui permettent la réduction d'un nitroso, il existe un courant cathodique qui doit résulter de la réduction de la quinone-diimine. Une observation analogue a été signalée lors de l'étude de la p-benzoquinonedioxime(15*)(30).

Enfin, la déshydratation des dihydroxylamines (en milieu neutre) conduit à des imines-oximes, tautomères des nitrosoanilines et facilement identifiées.

b - Nitrosos de dismutation - Le nitrosobenzène résultant de la réaction d'oxydo-réduction entre la forme déshydratée de l'hydroxylamine et cette dernière peut souvent être mis en évidence, principalement en milieu acide ou neutre. Après avoir formé de l'hydroxylamine sur la goutte, *le balayage retour montre la présence d'une substance plus aisément réductible que le produit de départ, qui se réduit réversiblement en hydroxylamine* (fig. 7B, page 13, extraite de 13*). En particulier, les composés dont la réduction conduit à la p-dihydroxylamine permettent d'observer, en milieu neutre, la formation de p-quinonedioxime.

A l'aide de la chronopotentiométrie, nous avons montré, sur l'exemple du p-nitrophénol(13*) que le nitroso ne se forme que si le domaine de potentiel utilisé correspond à l'arrêt de la réduction au stade hydroxylamine.

*Nota* - La mise en évidence du nitroso (ou de la forme imine) est rendue plus difficile lorsqu'il est réduit par les radicaux anions formés en milieu basique, l'amplitude des balayages étant trop faible.

- La p-nitrosoaniline avait été observée(31) lors de la réduction du

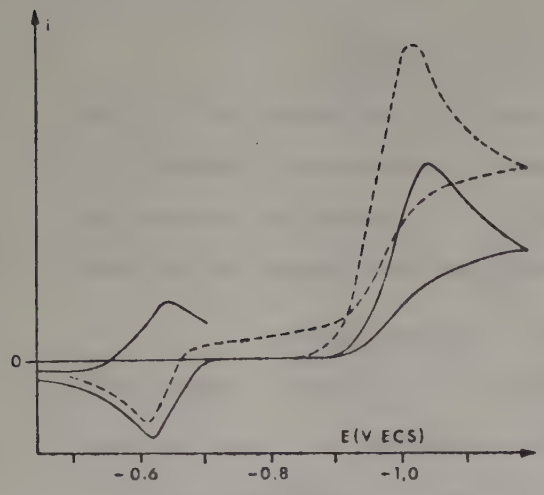



Fig. 3. — *o*-dioxime :
$c = 5.10^{-4}$ mole.l$^{-1}$ dans NaOH N + éthanol (1/1).

—— Vitesse de balayge, $v = 1$ V.s$^{-1}$, de — 0,3 à — 1,2 V ECS. Pour $v = 100$ V.s$^{-1}$, dans le même milieu, on n'observe pas davantage la réoxydation de la dihydroxylamine, formée à — 1 V environ.

- - - - - Pour $v = 0,1$ V.s$^{-1}$, la nitrosoaniline résultant de la décomposition de l'hydroxylamine-amine est maintenant visible.

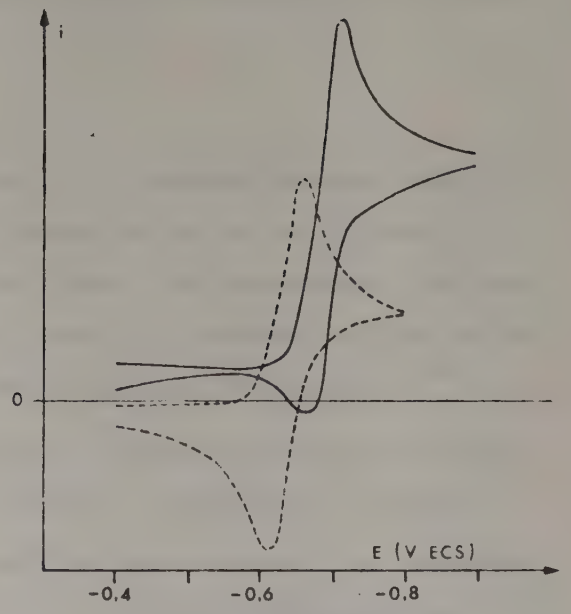



Fig. 1. — Voltammogrammes, après plusieurs balayages des potentiels :

—— *p*-nitrosoaniline ;
$c = 5.10^{-4}$ mole.l$^{-1}$ dans NaOH 0,2 N + éthanol (1/1) ; vitesse de balayage : $v = 1$ V.s$^{-1}$.

- - - - *o*-nitrosoaniline ; mêmes conditions.

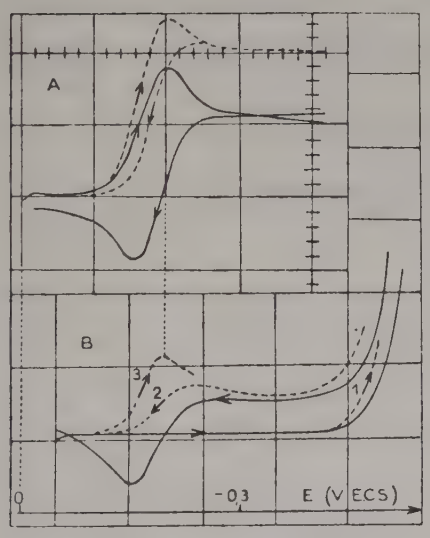



Fig. 7. — Voltammogrammes du *p*-nitrosophénol et du *p*-nitrophénol.
Tampon Britton-Robinson de pH 6,10 + $KNO_3$ 0,16 M.
Vitesses de balayage : ——— 1 V.s$^{-1}$ ; . . . . . 0,1 V.s$^{-1}$.
A : *p*-$ONC_6H_4OH$ ($c = 5.10^{-4}$ mole.l$^{-1}$). Balayage des potentiels de 0 à — 0,4 V ECS. Échelle : 0,1 V par division horizontale ; 1,6 µA par division verticale.
B : *p*-$O_2NC_6H_4OH$ ($C = 5.10^{-3}$ mole.l$^{-1}$). Balayage des potentiels de — 0,05 à — 0,65 V ECS. Échelle : 0,1 V par division horizontale ; par division verticale, 1,6 µA à 1 V.s$^{-1}$ et 3,2 µA à 0,1 V.s$^{-1}$.

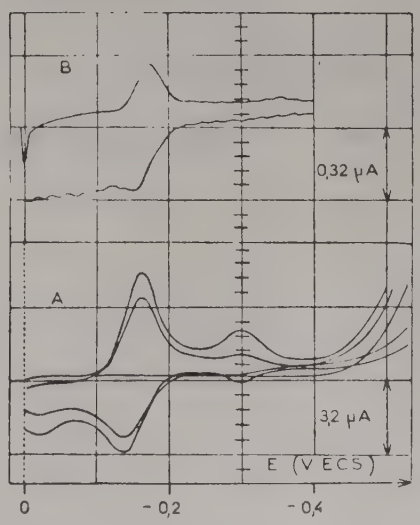



Fig. 11. — Voltammogrammes des *o*-nitro et *o*-nitrosophénols.
($NaH_2PO_4$ 0,16 M + $Na_2HPO_4$ 0,16 M) + éthanol (1/1).
A. *o*-$O_2NC_6H_4OH$ ($C = 10^{-3}$ mole.l$^{-1}$). Vitesse de balayage 1 V.s$^{-1}$, de 0 à — 0,8 V ECS.
B. *o*-$ONC_6H_4OH$ ($c \simeq 0,5.10^{-3}$ mole.l$^{-1}$), premier balayage aller-retour seulement.

p-dinitrobenzène en milieu acide, mais son origine n'avait pas été précisée.

II.3 - Autres systèmes.

a - Azoxybenzènes - Après un ou plusieurs balayages allers-retours des potentiels, le nitroso et l'hydroxylamine sont en présence et l'on s'attend à constater la formation de l'azoxy. En voltammétrie cyclique sur gouttes tombantes ( $\tau$ = 20 s), ce produit est rarement observé car la réaction de condensation est défavorisée par un substituant donneur[26].

b - Phénazines - Par contre, pour certains substituants ortho (-OH, $-NH_2$, $-NHC_6H_5$), un système réversible supplémentaire apparaît, (fig. 11, page 13, extraite de 13*), que l'on peut attribuer à des composés du type phénazine. Ici encore, il est important de remarquer que ces composés se forment sans oxydation *électrochimique* préalable de l'amine.

c - Cas des nitrothiophénols - L'oxydation de l'électrode, facilitée par la présence du thiophénol, engendre un dérivé organomercurique qui est lui-même électroactif[29*]. Cette réaction complique notablement l'étude par voltammétrie cyclique et les résultats que l'on peut en déduire ne concernent plus directement le substituant -SH. Nous citerons comme exemple la réduction du p-nitrothiophénol, en milieu hydroalcoolique peu acide, au cours de laquelle on identifie les systèmes relatifs au dérivé mercurique :

$$p,p'\ (NO_2C_6H_4S)_2Hg + 8e + 8H^+ \longrightarrow p,p'\ (NHOHC_6H_4S)_2Hg + {}_2H_2O$$

$$p,p'\ (NHOHC_6H_4S)_2Hg \Longleftrightarrow p,p'(NOC_6H_4S)_2Hg + 4e + 4H^+$$

# CHAPITRE III

## ELECTROLYSES A POTENTIEL CONTROLE

Les observations du chapitre II montrent déjà suffisamment que le mécanisme ECE précédemment admis doit être complété par une réaction qui explique la formation des composés nitrosos.

Outre l'intérêt qu'elles présentent en synthèse, les électrolyses à potentiel contrôlé permettent de préciser les mécanismes, grâce à la mesure des quantités d'électricité consommées et à l'isolement des produits finals de réduction.

Par ailleurs, il est toujours possible d'enregistrer des polarogrammes, indicateurs de l'état de la solution, à différents instants de l'électrolyse ; dans certains cas, cette méthode sera préférable à la voltammétrie cyclique pour la mise en évidence des produits intermédiaires de la réaction[32].

Dans le présent chapitre, nous insisterons essentiellement sur les résultats des expériences, nous réservant de développer les mécanismes dans la deuxième partie. Sauf indication contraire, les mesures coulométriques sont relatives aux composés nitrés.

### III.1 - Mesures coulométriques et produits finals.

a - Réductions à potentiel très négatif, *en milieu acide* . En règle générale, les réactions électrochimiques l'emportent sur toute autre réaction[1][2]. Ainsi, lorsque la vague de réduction directe en amine existe, à un potentiel de travail situé sur cette vague correspond un résultat coulométrique très proche de 6F par mole (±1%). Le produit isolé est l'amine dérivée du produit de départ ; en particulier :

$$ROC_6H_4NO_2 + 6H^+ + 6e \longrightarrow ROC_6H_4NH_2 + 2H_2O$$

Si la deuxième vague n'est pas nette, on recherchera la superposition maximale des deux vagues en supprimant, autant que possible, l'éthanol.

b - Réductions à potentiel peu négatif (c'est-à-dire *correspondant habituellement à la première vague*, lorsqu'elle est individualisée). Plusieurs cas sont à envisager :

$b_1$ - La première vague est supérieure à 4F par mole.

L'hydroxylamine est donc très instable :

— *En série para* : Le résultat coulométrique est de 6F par mole. Le produit final est l'amine (substituants $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$). Quelques colorations, qui constituent des indications de réactions secondaires, apparaissent en cours d'électrolyse puis disparaissent en fin d'expérience ; mais elles n'affectent pratiquement pas le résultat coulométrique.

— *En série ortho* : (mêmes substituants sauf $-NR_2$, cf. plus loin), les colorations sont beaucoup plus intenses ; elles affectent le résultat coulométrique, qui peut être seulement de l'ordre de 5,4 F. Dans certains cas, on isole des produits de condensation bimoléculaires ; ex.: phénazines substituées à partir de l'o-quinonedioxime.

$b_2$ - La première vague est voisine de 4F, mais la coulométrie est voisine de 6F par mole.

— Le cas des *substituants -SH et -OH* (o- et p-) se ramène aux précédents (milieux acides ou neutres). Les hydroxylamines passent en solution, où elles évoluent en produits réductibles.

— Les *alcoxynitrobenzènes, en milieu acide*, se réduisent à 6F par mole, mais le produit isolé est l'aminophénol (o- ou p-) correspondant :

$$ROC_6H_4NO_2 + 6H^+ + 6e \longrightarrow HOC_6H_4NH_2 + ROH + H_2O$$

En série ortho apparaissent quelques colorations. On note toutefois que le diméthoxy-2,4 nitrobenzène se réduit sans élimination en milieu acide, les deux vagues étant alors superposées[(2)].

Le nitro-4 diphényléther donne lieu à un résultat coulométrique inférieur à 6F, par suite de la formation, à côté du p-aminophénol, d'un peu d'hydroxy-4 éthoxy-4' diphénylamine.

$b_3$ - La première vague est voisine de 4F, la coulométrie aussi.

— Les *alkyl(ou aryl)thionitrobenzènes*, en milieu acide, conduisent à des hydroxylamines qui subissent des transpositions en produits diffici-

lement réductibles, essentiellement des aminosulfoxydes. Les coulométries sont parfois supérieures à 4F par mole, en raison de la formation possible d'azoxys réductibles.

— Les *nitrobenzènes substitués en ortho par certains groupements* $-NR_2$ donnent partiellement des benzimidazoles[33][17*]. Les coulométries peuvent être inférieures à 4F en milieu fortement acide, égales ou supérieures à 4F pour des pH croissants.

Enfin, dans quelques cas, *l'hydroxylamine est stable, en milieu neutre*. La coulométrie est très voisine de 4F, ou légèrement supérieure par suite de la formation d'azoxys. On isole ainsi les hydroxylamines (o- ou p-) -SR et -OR, lorsqu'elles ne sont pas trop oxydables à l'air.

III.2 - Polarographie et ampérométrie annexes.

Lorsque l'électrolyse est effectuée à un potentiel peu négatif, les résultats coulométriques sont fréquemment excédentaires, par rapport à ce que laissait prévoir la hauteur de la première vague polarographique. Cela tient évidemment à ce que l'hydroxylamine, passant en solution, a maintenant tout le temps d'évoluer, de même que les produits intermédiaires ont eux-mêmes le temps de se former puis de se réduire à l'électrode.

L'enregistrement de polarogrammes de la solution, à différents instants de l'électrolyse, peut alors apporter des renseignements intéressants qui recoupent plus ou moins ceux de la voltammétrie cyclique.

a - Caractérisation de la forme quinonique. Ainsi, on caractérise aisément, à partir de composés conduisant transitoirement aux dihydroxylamines, la présence en solution d'une nitrosoaniline, tautomère de la forme imine-oxime qui provient, de façon plus ou moins directe, de la déshydratation d'une dihydroxylamine.

De même, en arrêtant la réduction de la p-nitraniline, en milieu basique, aux environs de la demi-réaction, on constate la présence en solution d'un composé plus oxydant que le nitroso, qui doit être la quinonediimine[34]. Cette remarque est également valable à partir des composés qui conduisent plus ou moins directement à la p-hydroxylaminoaniline : p-nitrosoaniline ou p-quinonedioxime.

Un exemple semblable peut être trouvé dans la réduction de la nitroso-4 diphénylamine en milieux basiques.

b - Nitrosos intermédiaires. Les composés nitrosos intermédiaires sont très facilement observés (fig. 5, réf. 13*). Durant l'électrolyse du p-méthoxynitrobenzène on caractérise, en milieu peu acide le nitroso correspondant, en milieu acide le nitrosophénol.

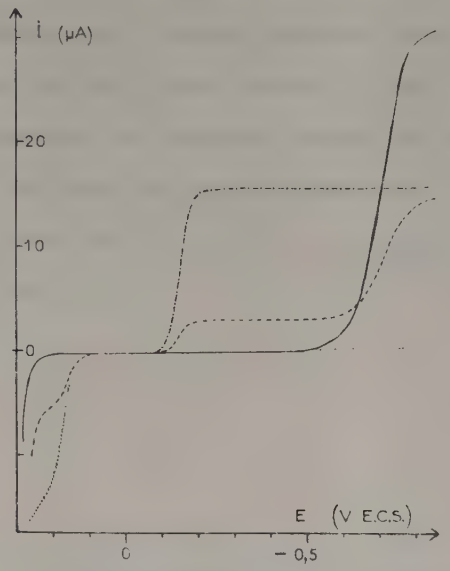



Fig. 5. — Évolution des polarogrammes au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé de $p$-$O_2NC_6H_4OH$.
C = $3.10^{-3}$ mole.$l^{-1}$.
($HCH_3CO_2$ 0,5 M + $NaCH_3CO_2$ 0,5 M) + éthanol (1/1)
E = — 1 V ECS.
——— Avant réduction.
- - - - - A mi-réduction (3 F).
..... Réduction achevée (6 F).
—.—. Pour comparaison, polarogramme d'une solution de $p$-$ONC_6H_4OH$ ($c = 3.10^{-3}$ mole.$l^{-1}$), dans les mêmes conditions.

Ces composés nitrosos transitoires peuvent être séparés si l'on arrête l'électrolyse au moment où leur concentration est maximale[35]. Malgré les très faibles rendements prévisibles (de l'ordre de quelques %), cette méthode constitue une voie d'accès intéressante à de tels composés, qui ne peuvent être obtenus d'une façon classique (nitrosation de l'amine ; oxydation de l'amine ou de l'hydroxylamine).

Dans quelques cas, l'absence de nitroso en solution est l'indice de réactions secondaires : réduction par les radicaux anions ou les dihydrophénazines ; cyclisation du nitroso lui-même (o-$NR_2$).

c - Mesures cinétiques - Grâce à un choix convenable du milieu, il est souvent possible de suivre par polarographie ou ampérométrie annexes, la disparition d'une substance formée au cours de l'électrolyse :

- hydroxylamines (-SR même en milieu acide, -OR en milieu peu acide, o-$NR_2$ en milieu neutre ou basique ; cf. aussi § IV.2).

- nitrosos (cyclisation des o-$NR_2$).

d - Polarogramme de la solution finale. Enfin, compte tenu de la facilité d'oxydation à l'air de certains produits de réduction (hydroxylamines, dihydrophénazines), il peut être intéressant de s'assurer de leur présence et de la quantité obtenue par l'enregistrement du polarogramme de la solution, à l'issue de l'électrolyse ou d'une mesure coulométrique.

La disparition de certains stades de réduction est également une indication précieuse de réactions secondaires (ex : transposition des hydroxylamines -SR), de même que l'apparition de vagues nouvelles (ex : vague du sulfoxyde dans la série -SR).

Avant d'aborder les mécanismes des réactions, nous ferons deux remarques préliminaires d'intérêt général, concernant le site de protonation des phénylhydroxylamines et la cinétique de leur évolution spontanée.

## IV.1 - Site de protonation des phénylhydroxylamines[12*].

La littérature ne signalait jusqu'à présent aucune recherche systématique du site de protonation des phénylhydroxylamines. Selon certains auteurs[36] le composé non substitué serait plus stable sous la forme N-protonée, mais plus réactif sous la forme O-protonée, que l'on peut d'ailleurs considérer comme plus favorable à une déshydratation[1]. Selon d'autres[37], il existerait même, en milieu acide, une forme diprotonée.

Nous pensons avoir montré, grâce à la mesure des $pK_a$ des phénylhydroxylamines et à leur comparaison avec d'autres systèmes acides-bases de structures connues, que *la monoprotonation sur l'azote est la plus probable, au moins quant à l'équilibre acide-base.*

## IV.2 - Cinétique de la disparition des hydroxylamines.

Les seules études cinétiques relatives aux phénylhydroxylamines étudiées ici concernaient, à notre connaissance, la vitesse d'évolution du p-hydroxylaminophénol durant la microélectrolyse, sur gouttes de mercure, du p-nitrosophénol[6][7][8][9].

Des mesures plus récentes ont été effectuées au Laboratoire sur les transpositions des phénylhydroxylamines, non substituée [38], p-$CH_3$ [26], p-$SCH_3$ [10]. Nous avons également étudié par polarographie[14*], la vitesse de disparition de la p-méthoxyphénylhydroxylamine dans différents milieux.

Tous les résultats sont concordants : *les hydroxylamines instables disparaissent toujours selon une cinétique du premier ordre par rapport à l'hydroxylamine elle-même.* Pour ce qui concerne l'influence du milieu, nous distinguerons deux cas :

a - En milieu acide, l'étape déterminante de la cinétique est la déshydratation de l'hydroxylamine protonée :

- tant que le pH est nettement inférieur au $pK_a$ de l'hydroxylamine, la concentration en molécules protonées est indépendante du pH, de même que la vitesse de disparition de l'hydroxylamine. Schématiquement :

$$pH < pK_a \; ; \; v = k(-\overset{+}{N}H_2OH), \text{ avec } (-\overset{+}{N}H_2OH) = \text{cste.}$$

- dès que le pH est supérieur au $pK_a$ (ou seulement voisin), la concentration de la forme protonée et la constante de vitesse dépendent du pH :

$$pH > pK_a \; ; \; v = k(-\overset{+}{N}H_2OH), \quad \text{mais} \quad (-\overset{+}{N}H_2OH) = \frac{(-NHOH)(H^+)}{K_a}$$

$$v = \frac{k}{K_a}(H^+)(-NHOH) \; ; \; k_{observé} = \frac{k}{K_a}(H^+)$$

La pente de la droite $\log k_{obs.}$ en fonction du pH possède alors la valeur -1, en accord avec l'intervention d'une forme monoprotonée dans le stade lent de la réaction. Ce mécanisme est celui de la *catalyse acide*, mis en évidence pour les substituants $p\text{-}OCH_3$ [14*] et $p\text{-}CH_3$ [26].

b - Lorsque le pH est très supérieur au $pK_a$, la concentration en hydroxylamine libre et la constante de vitesse ne dépendent plus du pH. L'étape déterminante est l'élimination de $OH^-$ à partir de l'hydroxylamine elle-même.

$$pH \gg pK_a \; ; \; v = k'(-NHOH), \text{ avec } (-NHOH) = \text{cste.}$$

Le domaine de pH dans lequel se manifeste la catalyse acide dépend ainsi des valeurs de $pK_a$, k et k'.

Les exceptions relèvent d'un changement de la nature du substituant, inhérent au changement du milieu : la *catalyse basique* n'est observée que pour les substituants -OH et -NHOH, qui possèdent un hydrogène mobile.

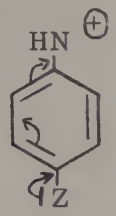
## IV.3 - Structure du produit primaire d'évolution de l'hydroxylamine.

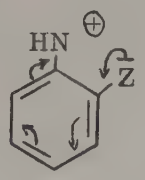
Les études cinétiques confirment bien, dans le cas d'un milieu

acide, l'hypothèse d'une déshydratation de l'hydroxylamine protonée.

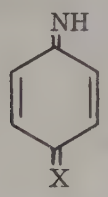
Néanmoins, la possibilité d'évolution des hydroxylamines en milieux neutre ou basique, la catalyse basique dans certains cas, et surtout la dismutation des phénylhydroxylamines en solution dans $CCl_4$ [39] laissent penser que *l'instabilité de ces composés est une propriété intrinsèque*, qui se traduit par une tendance à éliminer l'ion $OH^-$ d'autant plus marquée que le substituant est plus donneur et le milieu plus favorable.

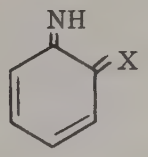
Dans ces conditions, une phénylhydroxylamine substituée par un groupement Z en p- ou o- peut être représentée, après évolution spontanée, par des formules limites comportant une charge positive et dérivée de la forme initiale :




– Ces cations sont aisément réductibles et possèdent par conséquent un pouvoir oxydant fort, au moins dans les réactions réversibles. D'ailleurs, si Z porte un hydrogène mobile (Z = XH, avec X = O, NH, NR, NOH, voire S), la protolyse conduit à des formes quinoniques non chargées, bien connues pour leurs propriétés oxydantes.




– Les formules limites présentent plusieurs points d'attaque possible pour des nucléophiles(*).

Nous étudierons d'abord ces deux propriétés ; puis nous considèrerons les réactions propres aux composés orthosubstitués.

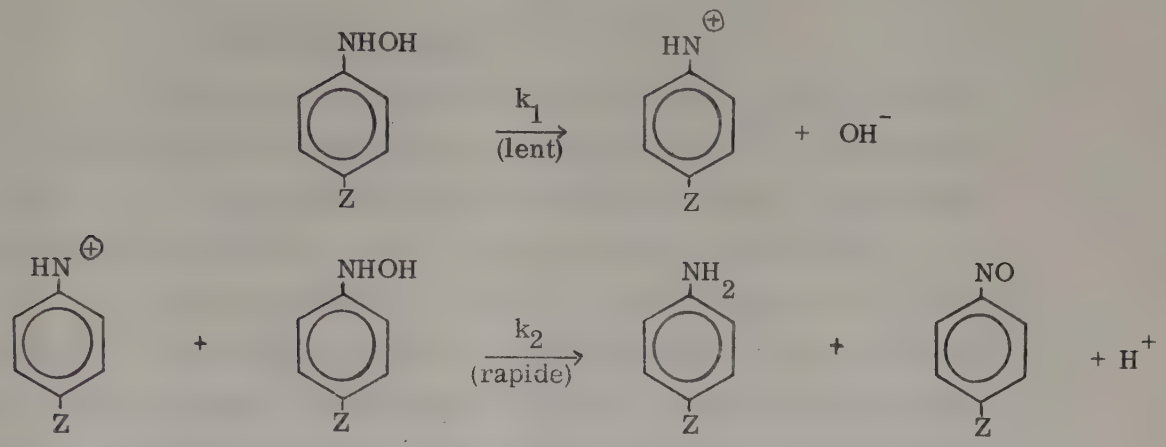
---

(*) Il n'est sans doute pas inutile de faire ici un parallèle avec l'oxydation *chimique* des anilines, qui passe par les mêmes formes limites. Lorsque le substituant est donneur, le produit final est un composé quinonique (du type phénazine en série ortho). Si le substituant est accepteur, l'obtention du nitroso indique que l'hydroxylamine a servi d'intermédiaire.

IV.4 - Réactions d'oxydo-réduction.

a - Ordre de la réaction.

Soit les deux réactions successives :




L'expérience montre que le cation oxydant a certainement une durée de vie très courte : - sous sa forme quinonique il n'est que très difficilement mis en évidence, même lorsque l'électrolyse est arrêtée ; - bien que les quinonimines soient hydrolysables[40], en particulier en milieu acide, nous n'avons jamais constaté, sauf à l'état de traces, la présence en solution de produits dérivés de leur hydrolyse.

En appliquant à la forme chargée l'approximation de l'état stationnaire :

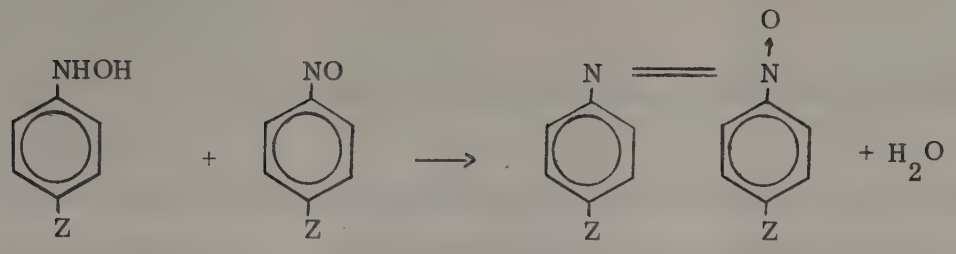
$$\frac{d(-NHOH)}{dt} = -k_1(-NHOH) - k_2(-NH^+)(-NHOH)$$

$$\frac{d(-NH^+)}{dt} = k_1(-NHOH) - k_2(-NH^+)(-NHOH) = 0$$

il vient : $v = -2k_1(-NHOH)$. *La réaction, contrôlée cinétiquement par la constante $k_1$, est bien du premier ordre en hydroxylamine.* De plus, le cation disparaît toujours à raison d'une mole par mole d'hydroxylamine libre. Si $k_1$ croît (ex : catalyse basique), $k_2$ restant constant, on observe plus aisément la présence des formes quinoniques.

b - Dismutation suivie de la formation d'azoxy.

Lorsque le substituant est peu donneur (-SR, même en milieu acide ; -OR dans $CCl_4$ ou en milieu neutre, cf. $d_1$), la réaction d'oxydo-réduction est suivie de la formation d'azoxy :



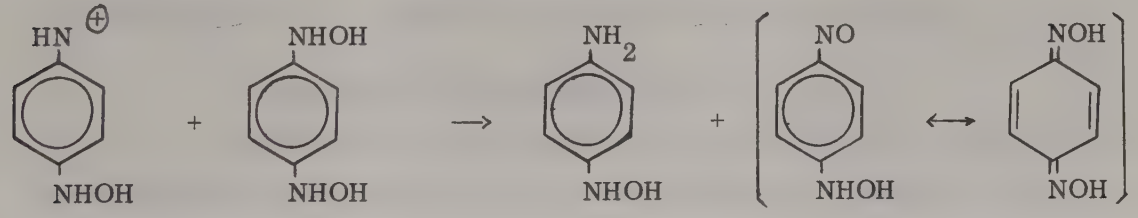
c - Dismutation simple.

Rappelons cependant les résultats déjà signalés plus haut, d'une étude parallèle effectuée par P. BOUDEVILLE[26]. L'oxydation -NHOH ⟶ -NO est favorisée par un substituant donneur ; par contre, la condensation -NHOH + -NO ⟶ azoxy est alors défavorisée.

Les substituants Z = OH, $NH_2$, NHOH, NHR ou $NR_2$ rendent la réaction d'oxydo-réduction très rapide par rapport à la condensation, de telle sorte que toute l'hydroxylamine disparaît avant d'avoir pu former l'azoxy. Il en est de même pour les composés tels que le diméthoxy-2,4 nitrobenzène. La réaction d'oxydo-réduction se traduit par une dismutation simple et le nitroso correspondant au produit de départ peut être observé, voire isolé. En cellule d'électrolyse, le produit final unique est l'amine Z-substituée, sauf dans deux cas :

— certains substituants o-$NR_2$ conduisent en même temps à des benzimidazoles (cf. plus loin).

— les dihydroxylamines évoluent selon un schéma plus complexe. La réaction initiale d'oxydo-réduction est suivie de l'évolution habituelle de l'hydroxylamine-amine et le produit final unique est la diamine.



d - Cas des alcoxyphénylhydroxylamines, en milieu acide.

Deux cas sont à distinguer :

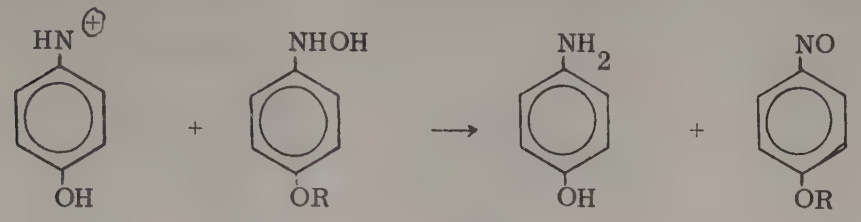
$d_1$ - L'hydroxylamine a été préparée en milieu neutre, puis elle est placée en milieu acide. On isole[39] :

- l'amine -OR et l'azoxy correspondants, conformément aux réactions précédentes.

- du nitrosophénol, résultant de l'hydrolyse acide d'une partie du nitroso -OR intermédiaire.

- mais encore *de l'aminophénol*, dont l'origine peut être :

- soit la réduction du nitrosophénol par l'hydroxylamine -OR, puis dismutation ;
- soit l'hydrolyse de la forme déshydratée de cette dernière (cf. § IV.5-d), suivie d'une nouvelle réaction d'oxydo-réduction :




$d_2$ - Lorsque l'hydroxylamine -OR provient de l'électrolyse du dérivé nitré en milieu acide, sa concentration est, à chaque instant, très faible. Elle est alors entièrement consommée par la dernière réaction ; le nitroso -OR étant lui-même ou réduit ou hydrolysé en nitrosophénol, le seul produit finalement obtenu est l'aminophénol. Nous avons montré[14*], à l'aide de molécules marquées à $^{18}O$, que la formation de cet aminophénol est bien due à l'élimination de l'anion $RO^-$.

e - Remarque : Les réactions des paragraphes précédents ont été décrites pour des dérivés parasubstitués. Elles sont également valables en série ortho. En particulier, l'obtention d'o-aminophénol à partir de l'électrolyse des o-alcoxynitrobenzènes est accompagnée de la formation transitoire d'o-nitrosophénol (à l'exclusion de la transposition de Gattermann). Ces faits ne paraissent pouvoir s'expliquer que par le mécanisme proposé.

f - Cas des hydroxylaminothiophénols.

L'instabilité de ces composés, par analogie avec celle des hydroxylaminophénols, doit débuter par une déshydratation (ou départ de $OH^-$). La forme imine ou le nitroso correspondants oxyderaient alors la fonction -SH en disulfure. Particulièrement dans le cas de l'o-nitrothiophénol[10], on observe en effet la formation de disulfure aisément réductible, de telle sorte que le stade final de la réduction est quand même l'aminothiophénol.

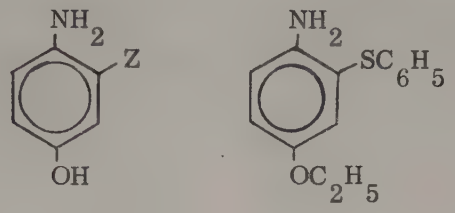
## IV.5 - Transpositions diverses.

Dans les réactions d'oxydo-réduction, le cation agit comme électrophile vis à vis de l'ion hydrure. Pour des substituants peu donneurs,

ces réactions sont relativement lentes ; les formes mésomères du § IV.3, favorisées par un milieu acide , sont attaquées par divers nucléophiles.

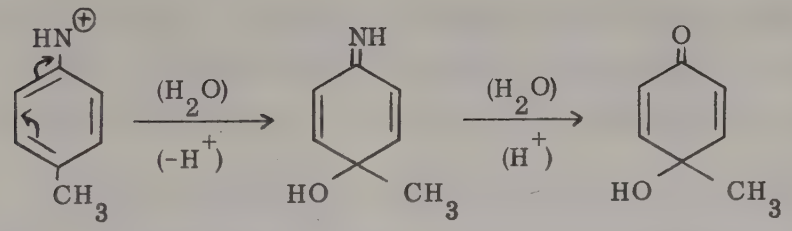
a - Transposition de Gattermann.

Pour Z = H ou pour un substituant Z-2 peu donneur (SR-2), mais pas trop accepteur cependant(*), on obtient la transposition classique de Gattermann en p-aminophénol :



Signalons toutefois un cas particulier, souvent observé en série naphtalénique(3), mais rarement en série benzénique : dans le cas du substituant $SC_6H_5$-2, nous constatons la fixation possible en -4 du reste alcoolique $-OC_2H_5$.

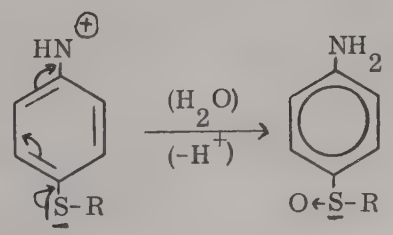
b - Transposition de Bamberger(26)(41).



Lorsque la position para est occupée par un groupement méthyle, il se forme d'abord un iminoquinol qui s'hydrolyse ensuite en quinol.

c - Formation de sulfoxydes(10)(11*).

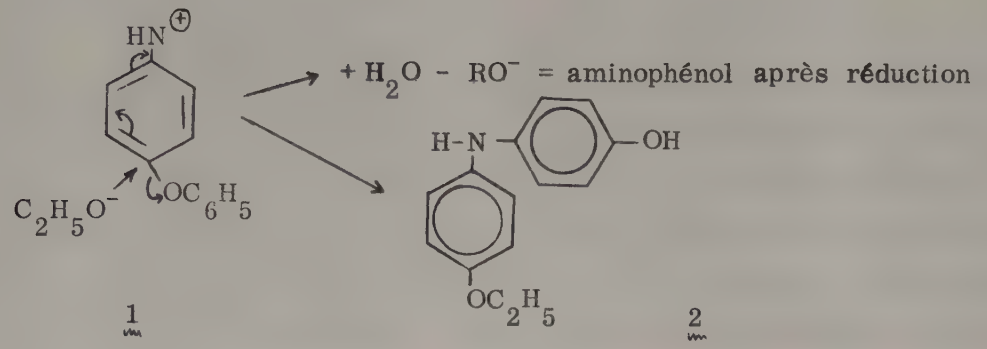
Lorsque la position para est occupée par un groupement thioalkyle ou thioaryle, le doublet mobile du soufre permet un mode original de tranposition ;



(*) Sinon il inhibe la protonation de l'hydroxylamine ; c'est le cas pour les substituants CN-2 ou $NO_2$-2(1).

d - Cas particulier de la p-phénoxyphénylhydroxylamine[14*].

La réduction du p-nitrodiphényléther, en milieu acide, conduit pour une majeure partie à l'aminophénol, mais pour 15% environ, au composé 2.




1 2

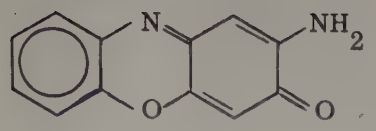
Il s'agit évidemment d'une condensation du phénol, d'ailleurs caractérisé en solution, sur le pôle $N^+$. Selon le même principe, la littérature signale l'obtention d'hydroxy-4 diphénylamines[42][43], par réduction catalytique de dérivés nitrés en présence de phénol.

La réaction électrochimique décrite ici mérite une particulière attention car elle exige l'élimination préalable du groupe phénolate : le cation 1 est alors transformé en composé 2, mais surtout, *par hydrolyse*, puis réduction, en aminophénol ; ce qui confirme l'hypothèse du § IV.4 - $d_1$.

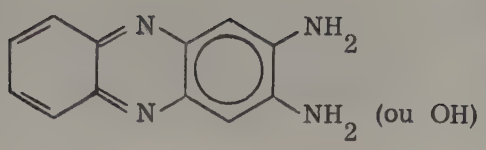
*Nota* : Dans le composé 2, le phénol se fixe par l'atome de C opposé à l'hydroxyle. Cette remarque rejoint le fait que l'on n'observe jamais, en présence d'alcool, l'attaque du pôle $N^+$ par l'anion $RO^-$. Elle s'explique par la très grande instabilité du groupe hydroxylamine O-alcoylée, observé comme intermédiaire de la réduction d'une oxime alcoylée[44].

## IV.6 - Réactions de condensation.

D'une façon quasi-générale en série ortho, mais essentiellement au cours de la réduction en milieu acide ou neutre de l'o-nitrophénol (ou de l'o-nitrosophénol)[13*], de l'o-dioxime (ou de l'o-dinitrosobenzène)[16*], et des o-nitranilines-N monosubstituées[17*], il se forme des produits colorés, que nous avons parfois isolés. Ce sont des dérivés des phénoxazines ou des phénazines, principalement les composés 3 et 4.



3



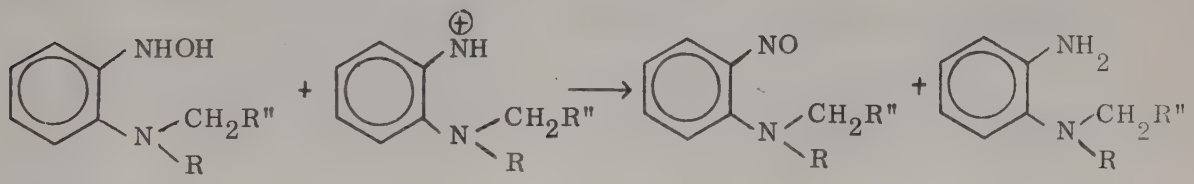
4

Des produits analogues sont également formés par réduction de l'o-nitraniline[2] ou de l'o-dinitrobenzène[45]. La voie classique de leur préparation est l'oxydation de l'o-aminophénol[46] ou de l'o-phénylènediamine[47] ; ces composés ou leurs formes réduites résultent donc de condensations bimoléculaires, selon des processus probablement très complexes car on ne peut exclure ni de nouvelles réactions d'oxydo-réduction, ni l'hydrolyse partielle des stades imines.

IV.7 - Formation des benzimidazoles.

Lorsque le substituant o-$NR_2$ comporte un méthylène en -α de l'azote (type -$NR(CH_2R")$ ), la réduction des nitrobenzènes correspondants donne lieu à la formation de benzimidazoles[33]. D'après les résultats expérimentaux, il convient de distinguer deux modes de formation[17*].

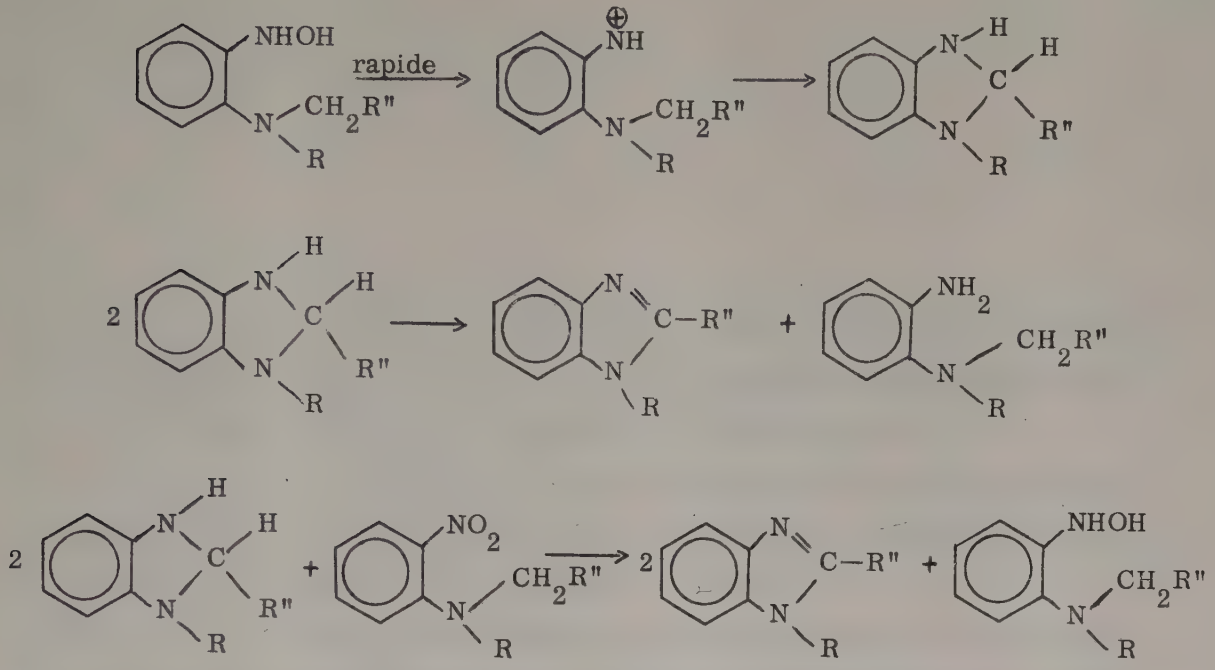
a - En milieux peu acide, neutre ou basique, dans lesquels l'hydroxylamine se déshydrate d'une façon relativement lente, on observe la réaction classique d'oxydo-réduction :



Cette réaction est suivie, pour partie de la cyclisation du nitroso en benzimidazole, pour partie de sa réduction. Le benzimidazole obtenu n'est pas réductible, de telle sorte que le bilan coulométrique est compris entre 4 et 6F par mole de dérivé nitré.

b - En milieu $H_2SO_4$ N + éthanol, la cyclisation du nitroso devient plus rapide ; mais l'hypothèse qu'elle se produise au passage par le nitroso de Haber semble peu probable. Le mécanisme *limite* suivant explique le résultat coulométrique déficitaire par rapport à 4F (à partir du dérivé nitré) : la déshy-

dratation de l'hydroxylamine serait suivie de sa cyclisation en dihydrobenzimidazole ; la dismutation de ce dernier et *son pouvoir réducteur vis à vis du dérivé nitré* sont alors des réactions connues[48][49][50].




L'importance relative des deux processus a) et b) varie avec le pH ; dans certaines conditions, ils doivent être considérés, a priori, comme concomitants.

c - <u>Remarque</u> - L'introduction d'un deuxième substituant donneur en position -4 entraîne les conséquences suivantes :

- L'hydroxylamine est très instable mais ne peut se cycliser. La réduction du dérivé nitré s'effectue globalement à 6F par mole.
- Le dérivé nitroso est lui-même non cyclisable et peut être préparé.

# CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous pensons avoir mis en évidence le rôle fondamental joué par la plus ou moins grande instabilité des phénylhydroxylamines, parallèlement aux réactions électrochimiques.

Cette instabilité est essentiellement liée au caractère donneur du substituant et à l'acidité du milieu. Elle conduit à une forme imine, chargée ou non, douée d'une très grande réactivité.

Lorsque le substituant est fortement donneur, l'évolution ultérieure est essentiellement due à une réaction d'oxydo-réduction en solution, équivalente à la dismutation de l'hydroxylamine.

Pour les substituants peu donneurs (mais non accepteurs), cette réaction laisse place à des transpositions diverses si le milieu est suffisamment acide.

En série ortho enfin, se produisent des réactions particulières, cyclisations intramoléculaires ou condensations bimoléculaires, qui viennent perturber les réactions précédentes.

Les études effectuées permettent d'expliquer le comportement des divers produits envisagés vis-à-vis des réactifs chimiques et en fonction du milieu réactionnel.

# BIBLIOGRAPHIE


1 - M. LE GUYADER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1848.

2 - M. LE GUYADER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1858.

3 - M. JUBAULT et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1972, p. 1551.

4 - A. TALLEC, Ann. Chim., 1969, 4, 67.

5 - L. HOLLECK et R. SCHINDLER, Z. Elektrochem., 1956, 60, 1138.

6 - I. TACHI et M. SENDA, Advances in polarography, Pergamon Press, Londres, 1960, vol. 2, 454.

7 - G.S. ALBERTS et I. SHAIN, Anal. Chem., 1963, 35, 1859.

8 - R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. Chem., 1965, 37, 190.

9 - H.N. BLOUNT et H.B. HERMAN, J. phys. Chem., 1968, 72, 3006.

10 - A. DARCHEN, Thèse 3è cycle, Rennes 1969.

11* - M. LE GUYADER et A. DARCHEN, C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 1352.

12* - A. DARCHEN et P. BOUDEVILLE, Bull. Soc. chim., 1971, p. 3809.

13* - A. DARCHEN et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1972, p. 401.

14* - A. DARCHEN et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1972, p. 4061.

15* - A. DARCHEN, C.R. Acad. Sc., 1971, 272, 2193.

16* - A. DARCHEN et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., à paraître.

17* - A. DARCHEN et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., à paraître.

18 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1972, p. 4841.

19 - J. PEARSON, Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 683.

20 - J. PAGE, J. SMITH et J. WALLER, J. phys. Coll. Chem., 1949, 53, 545.

21 - P. ZUMAN, Substituent effects in organic polarography, Plenum Press, New-York, 1967.

22 - M. ASTLE et W. Mc CONNELL, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 35.

23 - E. CHEAH, S. HACOBIAN et A.J. HARLE, Austral. J. chem., 1966, 19, 1117.

24 - C. CORVAJA, G. FARNIA et E. VIANELLO, Electrochim. Acta, 1966, 11, 919.

25 - G. FARNIA et C. CORVAJA, Chim. e Ind., 1968, 50, 1222.

26 - P. BOUDEVILLE, Thèse 3è cycle, Rennes 1972.

27 - E. LAVIRON, Bull. Soc. chim., 1961, p. 2350.

28 - B.G. PODLIBNER et L.N. NEKRASOV, Elektrokhimija, 1971, 7, 1191.

29* - C. DEGRAND, P. BROSSIER et A. DARCHEN, Bull. Soc. chim., 1971, p. 3798.

30 - J. BONASTRE et A. CASTETBON, Bull. Soc. chim., 1972, p. 366.

31 - Z. KUBLIK et R. CYRANSKI, Bull. Acad. Pol. Sc., Série Sciences chimiques, 1962, 10, 131.

32 - B. CAVALIER, Thèse d'Etat, Paris 1970.

33 - M. LE GUYADER et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 2695.

34 - L. HOLLECK et H. SCHMIDT, Z. Elektrochem., 1955, 59, 1039.

35 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., à paraître.

36 - H.E. HELLER, E.D. HUGUES et C.K. INGOLD, Nature, 1951, 168, 909.

37 - M. HEYROVSKY, S. VAVRICKA, L. HOLLECK et B. KASTENING, J. electroanal. Chem., 1970, 26, 399.

38 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1972, p. 4850.

39 - M.J. GUEGUEN et A. TALLEC, C.R. Acad. Sci., 1969, 268, 2042.

40 - K.T. FINLEY et L.K. TONG, The chemistry of the carbon-nitrogen double bond, Interscience Publishers, New-York 1970, p. 663.

41 - E. BAMBERGER, Ber., 1903, 36, 1625.

42 - V. WEINMAYR, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1762.

43 - V. WEINWAYR, Brevet américain 2 666 791, 19 Janvier 1954.

44 - J. BONASTRE et A. CASTETBON, Bull. Soc. chim., 1972, p. 362.

45 - M. BREANT et J.C. MERLIN, Bull. Soc. chim., 1964, p. 53.

46 - H.T. NAGASAWA, H.R. GUTMANN et M.A. MORGAN, J. biol. Chem., 1959, 234, 1600.

47 - H. MAGER et W. BERENDS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1957, 76, 28.

48 - K.H. SAUNDERS, J. chem. Soc., 1955, p. 3275.

49 - R.K. GRANTHAM et D. METH-COHN, J. chem. Soc.(C), 1969, p. 1444.

50 - R. GARNER, G.V. GARNER et H. SUSCHITZKY, J. chem. Soc. (C), 1970, p. 825.

Vu, le Directeur
de la Thèse

D. PELTIER

Vu, le Président
de la Thèse

D. PELTIER

Vu et approuvé
RENNES, le
Le Directeur de l'U.E.R.
"Structure et Propriétés de la Matière"

D. GRANDJEAN

Vu et permis d'imprimer
RENNES, le
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD